

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 1 1 月 4 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 3 2 0 3 8 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 2 0 3 8 7

出 願 人

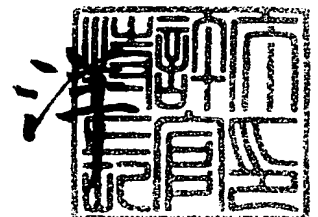
Applicant(s):

日本電信電話株式会社

2 0 0 5 年 8 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【官 報 台】	付 訂 願
【整理番号】	NTTH165985
【提出日】	平成16年11月 4日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	G01N 1/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	丸尾 容子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	國岡 達也
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	田中 融
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	小川 重男
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	阪田 晴三
【特許出願人】	
【識別番号】	000004226
【氏名又は名称】	日本電信電話株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100064621
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 政樹
【電話番号】	03-3580-0961
【選任した代理人】	
【識別番号】	100067138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	黒川 弘朗
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098394
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 茂樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	006194
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0205287

【請求項 1】

セルロースからなるシート状担体に、インジゴ環を有する色素と、保湿剤と、酸とを担持させてなるオゾン検知要素。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記保湿剤はグリセリンであり、前記色素はインジゴカルミンであること特徴とするオゾン検知要素。

【請求項 3】

セルロースからなるシート状担体に、インジゴ環を有する色素と、保湿剤と、緩衝溶液とを担持させてなるオゾン検知要素。

【請求項 4】

請求項 3 において、

前記緩衝溶液は、pH が 1 から 4 の範囲で緩衝作用がある緩衝溶液であることを特徴とするオゾン検知要素。

【請求項 5】

請求項 3 において、

前記緩衝溶液は、酢酸と酢酸ナトリウム、若しくはリン酸とリン酸二水素ナトリウム、若しくは酒石酸と酒石酸ナトリウムからなる緩衝溶液であることを特徴とするオゾン検知要素。

【発明の名称】 オゾン検知要素

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気などの気体中に存在するオゾンを退色反応および発色反応により検出するオゾン検知要素に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、 NO_x 、SPM (Suspended Particulate Matter)、光化学オキシダントによる大気汚染が生じ、環境に対する影響が問題とされている。光化学オキシダントは、オゾンなどの強い酸化性を持った物質を主成分とし、工場や事業所や自動車から排出される NO_x や炭化水素などの汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により生成され、光化学スモッグの原因となっている。

【0003】

日本では、これらの物質について、環境基準が設定されており、各地の一般環境大気測定局において測定されている。例えば、光化学オキシダントは、環境基準として、1時間あたりに測定される平均値が、60 ppb以下となっている。また、これらは、紫外線吸収法などの自動測定法により測定されている。

【0004】

上述した自動測定法によるオゾンガス濃度測定によれば、大気中に存在するオゾンの測定には、中性ヨウ化カリウム溶液に被測定ガスをバブリングさせて生じるヨウ素の呈色反応を利用して検出する方法やオゾンの紫外領域での吸収を利用して検出する方法が用いられている。しかしこれらの方法によると数ppbの微量なガスの測定が可能である反面、装置が大型化・複雑化し、検出したいオゾンの濃度を簡単に検出できないという欠点がある。また、この装置は高価でメンテナンスを必要とする。さらに、自動測定する場合には装置の電力費用や装置の保守などに膨大な経費がかかる。加えて、電源、温度制御された設置環境、及び標準ガスの確保が必要となる。

【0005】

オゾンガス濃度の分布調査や、地域環境への影響評価、個人のオゾンガス被曝の影響評価を精度良く行うためには、個人が簡単に携帯できる方法を用いて環境の監視を行う必要がある。そのために、安価、小型、かつ使い方が簡便なガスセンサー或いは簡易測定法の利用が要望される。

【0006】

こうした要望に応えるべく、現在、半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサー、水晶発振式ガスセンサーなど、幅広くオゾンガス測定技術の開発が進んでいる。これらのセンサーは小型で取扱が簡単であるが、検出限界が低いため一般の大気環境に存在する微量なオゾンを検出することができないという欠点がある。さらに小型といえども電力を必要とするため電池などの電力供給装置が必要である。また、これらセンサーは瞬時値しか測定できないため、個人のオゾンガス被曝量などの蓄積量を測定しようとする場合、常時センサーを稼働させ、出力された値を蓄積する必要がある。

【0007】

これらに対して、澱粉およびヨウ化カリウムを担持したオゾン検知紙が提案されている（特許文献1参照）。しかし、この方法によると、被検ガスを強制的に吸引するためのポンプや測定のための光源、検出器を駆動するための電力が必要である。さらに、特殊なシート状の担体が必要である。さらには、この方法によると、オゾンではなく光化学オキシダントすべてを検出してしまうという欠点がある。

【0008】

また、本発明者らは簡便で高感度なオゾン検知素子として、孔内にオゾンと反応して可視領域の光吸収が変化する色素を備えた多孔体ガラスを用いた検知素子を提案した（特許文献2参照）。この技術によれば、大がかりな装置を必要とせず、高感度のオゾン測定が

可能であったが、測定のために九條、伏山命を移動させるための電力が必要であり、また、多孔体ガラスという高価な担体が必要である。

【0009】

このように、従来においては、環境基準に応じて、ppbオーダーで精度良くオゾンガスを検出しようとする、高価で大がかりな装置構成が必要となり、また、手間がかかって容易にオゾンガスを検出できないという問題があった。

また、簡易にオゾンガスを検出しようとする、蓄積量の測定が困難であったり、電力を必要としたり、特殊な担体を必要としたりする問題があり、個人が簡単に携帯できるものではなかった。

【0010】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに見るには至らなかった。

【特許文献1】特許第3257622号公報

【特許文献2】特開2004-144729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電力を使用せず、蓄積効果により被検ガス中のオゾンの積算量を簡便に検出することができ、個人が簡単に携帯できるオゾン検知要素を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

このような課題を解決するために本発明のオゾン検知要素は、セルロースからなるシート状担体に、インジゴ環を有する色素、保湿剤、酸を担持させるように構成したものである。このように構成したオゾン検知要素では、低い濃度のオゾンを、インジゴ環を有する色素のオゾンによる分解に応じた退色反応またはインジゴ環を有する色素がオゾンによる分解の結果生じた分解生成物を原因とする発色反応として検知する。

【0013】

上記オゾンガスの検知要素において、インジゴ環を有する色素としては、より具体的には、インジゴ、インジゴカルミン二ナトリウム塩、インジゴカルミン三カリウム塩、インジゴレッドなどが好適に用いられる。

また、保湿剤としては、グリセリン、エチレングリコールなどが好適に用いられる。

また、酸としては、酢酸、リン酸、酒石酸、クエン酸などが好適に用いられる。

【0014】

また、本発明のオゾン検知要素は、セルロースからなるシート状担体に、インジゴ環を有する色素、保湿剤、緩衝溶液を担持させるように構成したものである。このように構成したオゾン検知要素では、低い濃度のオゾンを、インジゴ環を有する色素のオゾンによる分解に応じた退色反応またはインジゴ環を有する色素がオゾンによる分解の結果生じた分解生成物を原因とする発色反応として検知する。

【0015】

上記緩衝溶液としては、pH1からpH4に緩衝作用がある緩衝溶液が好適で、具体的には酢酸と酢酸ナトリウム、リン酸とリン酸二水素ナトリウム、酒石酸と酒石酸ナトリウムなどが用いられる。

【発明の効果】

【0016】

本発明においては、セルロースからなるシート状担体に、インジゴ環を含む色素、保湿剤、酸、若しくは酸性領域に緩衝作用がある緩衝溶液を担持させたことにより、大気中に含まれるオゾンガスの蓄積量を、簡単にかつ電力を必要とせずに測定することができる。このため、個人の蓄積されたオゾンの被曝量が簡単さらに安価に測定できる。

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明の実施の形態について図1を参照して説明する。

図1は本発明のオゾン検知要素の作製状況を説明する説明図である。図1において、1は容器であり、容器1内では、オゾンを検知するための後述する検知溶液2A、2B、2C、2Dがそれぞれ作製される。この容器1内の各検知溶液2A、2B、2C、2D中に後述のセルロース濾紙3を所定時間浸すことにより、このセルロース濾紙3がそれぞれ検知溶液2A、2B、2C、2Dを含んだシート状のオゾン検知要素3A、3B、3C、3Dとして作製される。

【 0 0 1 8 】

まず、図1(a)のように、容器1内に、0.3グラムのインジゴカルミンと、酸としての3.0グラムの酢酸と、保湿剤としての15グラムのグリセリンとを入れ、これらに水を加えて50mlとすることにより、インジゴカルミンを溶解させて調整し、検知溶液2Aを作製する。

【 0 0 1 9 】

この検知溶液2Aに、アドバンテック製のセルロース濾紙(No. 2)3を1秒間含浸させて取り出した後、風乾させることによりこのセルロース濾紙(No. 2)3に含まれている水分を蒸発させる。これにより、図1(b)に示す藍色のオゾン検知要素3Aが出来上がる。

【 0 0 2 0 】

また、図1(c)のように、容器1内に、0.3グラムのインジゴカルミンと、酸としての7.5グラムの酒石酸と、保湿剤としての15グラムのグリセリンとを入れ、これらに水を加えて50mlとすることにより、インジゴカルミンを溶解させて調整し、検知溶液2Bを作製する。

【 0 0 2 1 】

この溶液2Bに、アドバンテック製のセルロース濾紙(No. 2)3を1秒間含浸させて取り出した後、風乾させることによりこのセルロース濾紙(No. 2)3に含まれている水分を蒸発させる。これにより、図1(d)に示す藍色のオゾン検知要素3Bが出来上がる。

【 0 0 2 2 】

また、図1(e)のように、容器1内に、0.3グラムのインジゴカルミンと、緩衝溶液としての0.556グラムの酢酸及び0.1グラムの酢酸ナトリウム三水和物と、保湿剤としての15グラムのグリセリンとを入れ、これらに水を加えて50mlとすることにより、インジゴカルミンを溶解させて調整し、検知溶液2Cを作製する。

【 0 0 2 3 】

なお、本実施の形態に係るオゾン検知要素では、緩衝溶液として、pHの値を1から4の範囲、好ましくは2から4の範囲、さらに好ましくは3から4の範囲に一定に保持する機能である緩衝作用を有する緩衝溶液を用いることが望ましい。ここで、前述の検知溶液2Cに含まれる緩衝溶液、すなわち、「0.556グラムの酢酸及び0.1グラムの酢酸ナトリウム三水和物」はpHの値を3.6に保つ緩衝作用を有し、また、後述の検知溶液2Dに含まれる緩衝溶液はpHの値を2.1に保つ緩衝作用を有する。さらに、緩衝溶液として0.492グラムの酢酸と0.24グラムの酢酸ナトリウム三水和物を用いれば、この緩衝溶液はpHの値を4に保つ緩衝作用を有し、緩衝溶液として0.2mol/lの塩化カリウム12.5mlと0.2mol/lの塩酸33.5mlを用いれば、この緩衝溶液はpHの値を1に保つ緩衝作用を有する。なお、pH1からpH4に緩衝作用がある緩衝溶液として酒石酸と酒石酸ナトリウムを用いることも可能である。

【 0 0 2 4 】

こうしたpHの値を一定値3.6に保つ緩衝作用を有する緩衝溶液を含む検知溶液2Cに、アドバンテック製のセルロース濾紙(No. 2)3を1秒間含浸させて取り出した後、風乾させることによりこのセルロース濾紙(No. 2)3に含まれている水分を蒸発させる。これにより、図1(f)に示す藍色のオゾン検知要素3Cが出来上がる。

【 0 0 2 5 】

また、図 1 (g) のように、容器 1 内に、0 . 3 グラムのインジゴカルミンと、緩衝溶液としての 0 . 1 1 9 m l のリン酸及び 0 . 2 7 グラムのリン酸二水素ナトリウムと、保湿剤としての 1 0 グラムのグリセリンとを入れ、これらに水を加えて 5 0 m l とすることにより、インジゴカルミンを溶解させて調整し、検知溶液 2 D を作製する。

【 0 0 2 6 】

p H の値を前述の一定値 2 . 1 に保つ緩衝作用を有する緩衝溶液を含む検知溶液 2 D に、アドバンテック製のセルロース濾紙 (N o . 2) 3 を 1 秒間含浸させて取り出した後、風乾させることによりこのセルロース濾紙 (N o . 2) 3 に含まれている水分を蒸発させる。これにより、図 1 (h) に示す藍色のオゾン検知要素 3 D が出来上がる。

【 0 0 2 7 】

ここで、比較例として、0 . 3 グラムのインジゴカルミンに水を加えて 5 0 m l とすることにより、インジゴカルミンを溶解させて調整し、検知溶液 2 E を作製する。

【 0 0 2 8 】

この溶液 2 E に、アドバンテック製のセルロース濾紙 (N o . 2) 3 を 1 秒間含浸させて取り出した後、風乾させることによりこのセルロース濾紙 (N o . 2) 3 に含まれている水分を蒸発させる。これにより、藍色のオゾン検知要素 3 E が出来上がる。

【 0 0 2 9 】

このようにして作製したオゾン検知要素 3 A ~ 3 E について、それぞれ下記の表 1 に示す条件下でオゾンガスに晒し、変色性について肉眼で観察した。ここで、表 1 中の ○ は変色が容易に観察できる場合を示し、× は変色が容易に確認できない場合を示している。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

表 1

	検知要素 3 A	検知要素 3 B	検知要素 3 C	検知要素 3 D	検知要素 3 E
0. 1ppm×4時間 変色性	○	○	○	○	×
0. 075ppm×24時間 変色性	○	○	○	○	×
0. 075ppm×4時間 変色性	○	○	○	○	×
0. 035ppm×24時間 変色性	○	○	○	○	×
0. 035ppm×12時間 変色性	○	○	○	○	×
0. 035ppm×6時間 変色性	○	○	○	○	×

【 0 0 3 1 】

表 1 の結果より、本発明のオゾン検知要素 3 A ~ 3 D では、オゾン濃度が 0 . 0 3 5 p p m と低い濃度であっても、確実に検知できることがわかる。さらに、この検知要素 3 A ~ 3 D を 0 . 0 3 5 p p m と低い濃度のオゾン下に晒した時に、1 2 時間晒した場合と 2 4 時間晒した場合とでは明らかに色の違いを見分けることができるため、個人がこの検知要素 3 A ~ 3 D を 1 日間携帯した場合、色の様子からだいたいのオゾンの被曝量を推定することができる。

【 0 0 3 2 】

被検ガス中のオゾンは、検知要素 3 A ~ 3 D のグリセリンが保持している水分に取り込まれ、その後、インジゴ環を有する色素の C = C 2 重結合を分解する反応を引き起こす。

に系がりの構造と電子状態が変化して可視領域の400nm付近の吸収が変化し、検知要素3A～3Dの藍色は薄くなる（退色反応）。

【0033】

一方、インジゴ色素の分解によって生じた分解生成物は可視領域の400nm付近に吸収を持つため、検知要素3A～3Dは黄色に変色し始める（発色反応）。

このように、本発明の検知要素によると、退色反応と発色反応とが同時に起こるため、目視による色の変化がより鮮明になる。

【0034】

ここで、グリセリンが無い場合は、オゾンの取り込まれる量が極端に少なくなるため、目視では変色を観察できなくなる。ただし、この場合、反射の吸光光度法などの方法を用いると、退色の測定は可能であり、長時間、高濃度（ppmオーダー）のオゾンガスの検出には適用可能である。

【0035】

なお、本実施の形態では、被検ガスを強制的に通過させなかったが、ポンプなどを用いて強制的に被検ガスを通過させることにより、さらに短い時間におけるオゾンの積算量を測定することが可能であることは明らかである。

また、使用したセルロース濾紙2の裏側に接着剤を塗布することにより、オゾン検出シールとして用いることも可能である。

このように、本発明では、安価なセルロース濾紙2を用いてオゾン検出要素を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

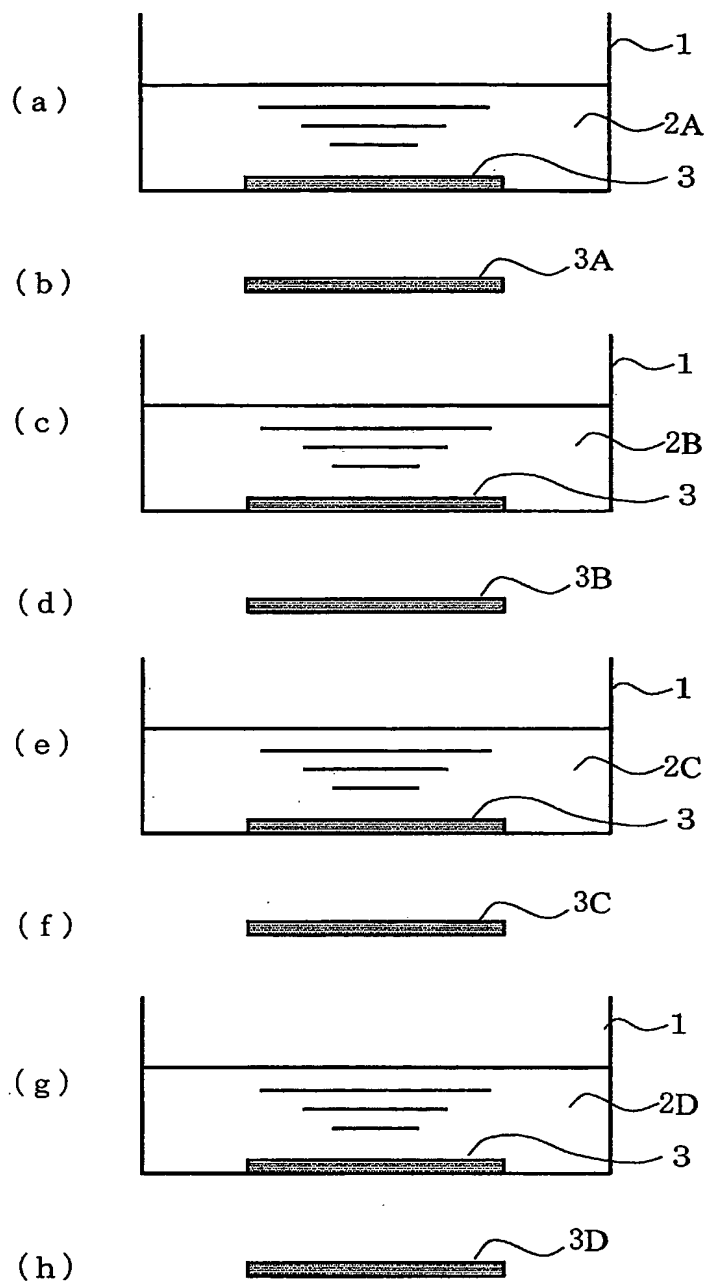
【0036】

【図1】本発明のオゾン検出要素の作製状況を説明する説明図である。

【符号の説明】

【0037】

1…容器、2A～2D…検知溶液、3…セルロース濾紙、3A～3D…オゾン検出要素



【要 約】

【課題】 オゾンを検知する場合、電力を使用せず、蓄積効果により被検ガス中のオゾンの積算量を簡便に検出可能にするとともに、その検出器を個人が簡単に携帯できるようにする。

【解決手段】 セルロースからなるシート状担体に、インジゴ環を有する色素、保湿剤、酸を担持させることにより、低い濃度のオゾンを、インジゴ環を有する色素のオゾンによる分解に応じた退色反応またはインジゴ環を有する色素がオゾンによる分解の結果生じた分解生成物を原因とする発色反応として検知する。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/014689

International filing date: 10 August 2005 (10.08.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-320387
Filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 September 2005 (15.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.